

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 06163023
PUBLICATION DATE : 10-06-94

APPLICATION DATE : 03-09-93
APPLICATION NUMBER : 05219765

APPLICANT : ASAHI CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : TAKAHASHI AKIRA;

INT.CL. : H01M 2/16

TITLE : BATTERY SEPARATOR

ABSTRACT : PURPOSE: To improve battery productivity and battery performance by forming a battery separator of a microporous film composed of mixture of a specific quantity of polyethylene and a specific quantity of ethylene - propylene rubber.

CONSTITUTION: Polyethylene 90-10weight% composed of extra-high molecular weight polyethylene and high molecular weight polyethylene and ethylene - propylene rubber 10-90weight% composed of random copolymer of ethylene and propylene, are mixed together, and polymer is formed. After mixture is formed by adding fine powder silicic acid to this polymer as inorganic fine powder and DOP as plasticizer, the inorganic fine powder and the plasticizer are extracted and removed, and it is also dried, and is drawn, and a battery separator composed of a microporous film is formed. Thereby, a low electric resistance battery separator which has well-balanced mechanical strength and is excellent in battery assembling characteristics and has excellent electrolyte impregnation characteristics and safety, can be provided.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO&Japio

AF-002009010

(C) WPI/Derwent

AN - 1994-227878 [28]

AP - JP19930219765 19930903

CPY - ASAH

DC - A18 A85 L03 X16

FS - CPI;EPI

IC - H01M2/16

MC - A04-G02E4 A04-G06 A12-E06B L03-E01A

- X16-B01A X16-F02

PA - (ASAH) ASAHI KASEI KOGYO KK

PN - JP6163023 A 19940610 DW199428 H01M2/16 006pp

PR - JP19920236030 19920903

XA - C1994-104273

XIC - H01M-002/16

XP - N1994-179756

IW - ELECTRODE SEPARATE ALKALINE BATTERY CONSIST POROUS FILM FORMING
POLYETHYLENE@ POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@ RUBBER NOABSTRACT

IKW - ELECTRODE SEPARATE ALKALINE BATTERY CONSIST POROUS FILM FORMING
POLYETHYLENE@ POLYETHYLENE@ POLYPROPYLENE@ RUBBER NOABSTRACT

NC - 001

OPD - 1992-09-03

ORD - 1994-06-10

PAW - (ASAH) ASAHI KASEI KOGYO KK

TI - Electrode separator for alkaline battery - consists of porous film
formed with polyethylene@ and ethylene@[propylene@] rubber
NoAbstract

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-163023

(43) 公開日 平成6年(1994)6月10日

(51) Int.Cl.⁵
H 0 1 M 2/16

識別記号
P

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平5-219765

(22) 出願日 平成5年(1993)9月3日

(31) 優先権主張番号 特願平4-236030

(32) 優先日 平4(1992)9月3日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 安形 公一

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
株式会社内

(72) 発明者 高橋 晃

滋賀県守山市小島町515番地 旭化成工業
株式会社内

(54) 【発明の名称】 電池セパレータ

(57) 【要約】

【構成】 ポリエチレン90～10重量%とエチレン-
プロピレンラバー10～90重量%の混合物からなる微
孔性多孔膜を用いた電池セパレータ。

【効果】 機械的強度のバランスに優れ、電池組立性が
良く、そして電解液含浸性に優れて、低電気抵抗でもあ
り、かつ安全性の高いバランスの取れたセパレータであ
る。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリエチレン90～10重量%とエチレン-プロピレンラバー10～90重量%の混合物からなる微孔性多孔膜を用いた電池セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、アルカリ電池・リチウム一次・二次電池、リチウムイオン一次・二次電池などの電池セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】電池セパレータには、種々の微多孔膜が提案されている。特にリチウム電池用セパレータとしては、特開昭60-23954号公報で開示されているように安全性の観点からポリエチレン製の微多孔膜が望まれている。特開平2-21559は、粘度平均分子量100万以上のポリエチレンと粘度平均分子量30万以下のポリエチレンの混合物からなるポリエチレン製セパレータが開示されている。特開平3-64334号公報には、重量平均分子量70万以上の超高分子量ポリオレフィンと重量平均分子量/数平均分子量10～30のポリオレフィン組成物からなる微多孔膜が開示されている。特開平4-126352号公報には、粘度平均分子量100万以上のポリエチレンと粘度平均分子量30万以下のポリエチレン及びポリプロピレンの混合物からなるセパレータが開示されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、電池セパレータとして望まれる機械的強度のバランスに優れ、電池組立性が良く、そして電解液含浸性に優れて、低電気抵抗でもあり、かつ安全性の高いバランスの取れたセパレータを提供することを目的としている。特開平2-21559号公報は、特開平4-126352号公報で開示されているように、機械的ストレスに対する抵抗性が充分でなく、その為特開平4-126352号公報では、ポリエチレンの混合物にポリプロピレンを加えたセパレータが開示されている。ポリエチレンの混合物にポリプロピレンを加えることは、機械的強度の向上は認められるが、安全性の面では、ポリエチレンのみの混合物からなるセパレータと少なくとも実質的に同等の安全性（シャットダウン温度）しか期待できない。

【0004】また、特開平3-64334号公報には、高強度の微多孔膜が開示されているが、孔径が小さすぎ電解液の含浸性が劣る。上述の如くバランスのとれた電池セパレータは、従来の方法では得られていない。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、ポリエチレン、ポリエチレンの混合物、あるいはポリエチレンの混合物とポリプロピレンからなるセパレータより本質的に安全であり、かつ機械的強度のバランスに優れ、電池組立性が良く、そして電解液含浸性に優れて、低電気抵抗

でもあり、さらに加工性に優れた工業生産上好ましい、電池セパレータを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、ポリエチレン90～10重量%とエチレン-プロピレンラバー10～90重量%の混合物からなる微多孔膜を用いた電池セパレータである。ポリエチレンとしては、超高分子量ポリエチレンおよび、または高分子量ポリエチレンを用いることが好ましい。超高分子量ポリエチレン、高分子量ポリエチレンとしては、エチレンを重合した結晶性の単独重合体が望ましく、エチレンと10モル%以下のプロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等との共重合体でも良い。また、高密度ポリエチレン、中密度ポリエチレン、低密度ポリエチレンのいずれであっても良く、特に高密度ポリエチレンが好ましい。

【0007】超高分子量とは、粘度平均分子量100万以上をいい、高分子量とは、粘度平均分子量100万未満で、限界分子量以上をいう。超高分子量ポリエチレンは、機械的強度のバランスを保つために好ましい素材であり、機械方向（以下“MD”と記す）の弾性率及びMD弾性率と機械方向と直角方向（以下“CMD”と記す）の弾性率の比のバランスに有用である。

【0008】MDの弾性率は5000kg/cm²以上、かつMDの弾性率とCMDの弾性率の比は8以上が望ましく、より好ましくは、MDの弾性率が6000kg/cm²以上であり、かつMDの弾性率とCMD弾性率の比が9以上である。MDの弾性率が5000kg/cm²未満では、電池組立性・生産性に劣り、実用性が低い。MDの弾性率とCMD弾性率の比が、8未満では、電池組立時の短絡不良率が高くなる。

【0009】超高分子量ポリエチレンの粘度平均分子量が100万未満では、MDの弾性率が5000kg/cm²で、かつMDの弾性率とCMDの弾性率の比が8以上の条件を満たすことは困難である。高分子量ポリエチレンは、成形加工の観点から好ましい素材であり、粘度平均分子量が100万を越えると成形加工が困難になる。限界分子量以下では、成形加工できない。

【0010】本発明では、上記の超高分子量ポリエチレンと高分子量ポリエチレンの両方を用いることが好ましい。また、エチレン-プロピレンラバーを用いることにより、安全性・加工性が向上し、かつ機械的特性の低下しないバランスの取れたセパレータが得られることを見出した。エチレン-プロピレンラバーとは、エチレンとプロピレンのランダム共重合体で、実質的に無定形（非晶質）のものをいい、例えば溶媒に可溶なチーグラ一触媒と有機アルミニウム化合物を用いて、エチレンとプロピレンを共重合させる方法等によって得ることができる。単なる結晶性を有するポリエチレン-ポリプロピレンのランダム共重合体では、安全性・加工性の向上は望めない。同様にポリプロピレンにおいても安全性の向上は望めない。エチレン-プロピレンラバーのプロピレ

ン含量は、5～80重量%、好ましくは10～60重量%、さらに好ましくは15～30重量%である。また、予熱時間1分、測定時間4分、温度100℃で測定された粘度（ムーニー粘度）は1～100（ML₁₊₁、100℃）、好ましくは5～80（ML₁₊₁、100℃）、更に好ましくは20～80（ML₁₊₁、100℃）である。また、重量平均分子量が100万を越えると成形性が劣るため、好ましくは、100万以下、より好ましくは、80万以下、さらに好ましくは50万以下である。

【0011】上記のエチレン-プロピレンラバーには、極少量であれば共役ポリエン類のモノマー、例えば5-エチリデン-2-ノルボルネン、ジシクロペンタジエン、5-メチル-2,5-ノルボナジエンなどが含まれていてもよい。また、本発明で用いられるポリエチレンとエチレン-プロピレンラバーの混合物には、総ポリマー重量の20重量%未満であれば、プロピレン、1-ブテン、4-メチル-1-ペンテン、1-ヘキセン等のポリマーが含まれていてもよい。以下、本発明の微多孔膜の好ましい特徴を述べる。

【0012】気孔率は、電解液の含浸性・含浸量及び電池内部の電気抵抗の観点から、40%以上が望ましく、さらには45%以上が望ましく、85%以上になると機械的強度が低下し、電池組立上不具合を生じる。透気度は、450秒/100cc以下、好ましくは300秒/100cc以下、さらに好ましくは250秒/100cc以下である。透気度が450秒/100cc以上では、電池内部の電気抵抗が高くなりすぎ、電池特性を低下させる。

【0013】CMDの動摩擦係数は0.6以下、好ましくは0.5以下である。渦巻型電池などの場合、CMDの動摩擦係数が0.6を越えると、電池組立工程において、ピンに電極とセパレータが渦巻上に捲かれた後、ピンから該電極とセパレータが抜けないあるいは、抜けにくく生産性が劣る。エタノール中でのバブルポイントは、1kg/cm²～10kg/cm²、好ましくは2kg/cm²～9kg/cm²、さらに好ましくは2kg/cm²～7kg/cm²である。エタノール中でのバブルポイントが10kg/cm²を越えると電解液の含浸性が劣り、電池の生産性が悪い。バブルポイントが1kg/cm²未満では電池組立時の短絡不良率等の増加が心配される。

【0014】膜厚は、15～50μm、好ましくは20～40μmである。15μm未満では、電池組立時の短絡不良率が増加し、50μmをこえると電池性能が低下する。また、安全性の面から、シャットダウン温度は145℃以下、好ましくは140℃以下である。

【0015】電解液の含浸性は、電解液中にセパレータを浸したときの含浸高さによって測定できるが、含浸高さは2mm以上、更には3mm以上であると、電池組立工程において、電解液の含浸時間が短くなり電池生産性

に優れるため、好ましい。本発明の電池セパレータは、例えば、ポリマーと無機微粉体及び可塑剤を混練・加熱溶解しながらシート状に成形した後、無機微粉体及び可塑剤をそれぞれ抽出除去及び乾燥し、一軸方向にのみ延伸または二軸方向に延伸して得られる。

【0016】具体的には、ポリエチレン、エチレン-プロピレンラバー、可塑剤、無機微粉体を混合、成形後、可塑剤、無機微粉体を抽出除去した後乾燥し、さらに延伸することにより製造する。無機微粉体としては、微粉珪酸、珪酸カルシウム、炭酸カルシウム、微粉タルク等が上げられ、特に微粉珪酸が好ましい。

【0017】無機微粉体の抽出溶剤は、無機微粉体を溶解するもので、ポリマーを溶解しないものであればよく、微粉珪酸の場合、苛性ソーダが好ましい。可塑剤としては、DBP、DOP、DNP、DBS、TBP、流動パラフィン等が上げられ、特にDOPが好ましい。可塑剤の溶剤としては、メタノール、エタノール等のアルコール類、アセトン、MEK等のケトン類、1,1,1-トリクロロエタン等の塩素系炭化水素等一般的有機溶剤が用いられる。

【0018】ポリエチレンとして超高分子量ポリエチレンおよび、または高分子量ポリエチレンを用いた場合、粘度平均分子量100万以上の超高分子量ポリエチレンの含有量は、総ポリマー重量の40重量%以上、好ましくは45重量%以上、さらには50重量%以上であることが望ましい。40重量%以下では、高弾性率等の機械的強度のバランスの取れたセパレータは得られにくい。

【0019】粘度平均分子量100万未満の高分子量ポリエチレンの含有量は、好ましくは総ポリマー重量の50重量%以下、さらに好ましくは40重量%以下である。50重量%を越えると成形性が低下し、また、安全性の低下を招く。エチレン-プロピレンラバーの含有量は、総ポリマー重量の10～90重量%であり、セパレータの弾性率向上の点から10～50重量%が好ましい。

【0020】可塑剤量は、ポリマー・可塑剤・無機微粉体混合物重量の50～100重量%、好ましくは、50～80重量%である。50重量%以下では、適度な孔径（エタノール中のバブルポイントが、1kg/cm²～10kg/cm²）が得られない。100重量%を越えると、成形加工が困難になる。無機微粉体の量は、該混合物重量の5～35重量%、好ましくは15～25重量%である。5重量%未満、35重量%を越えると適度な孔径（エタノール中のバブルポイントが、1kg/cm²～10kg/cm²）が得られない。

【0021】製造方法の一例として、ポリマー、無機微粉体、可塑剤を所定の混合比率で、ヘンシェルミキサー等の通常の混合機で混合した後、押出機等の溶融混練装置によりTダイ等を用いて、80μm～200μmの厚さのシート状に成形し、さらに、該成形物から溶剤を用

いて可塑剤を抽出除去し、続いて無機微粉体の抽出溶剤にて無機微粉体を抽出したのち、一軸方向にのみ加熱延伸して所定厚みのセバレータを得る方法が挙げられる。

【0022】延伸前あるいは延伸後に公知方法、例えば、界面活性剤の塗布・含浸やコロナ処理等の親水化処理を施すことにより、アルカリ電池用のセバレータとしても用いることができる。

【0023】

【実施例】以下、実施例により本発明を説明するが、本発明は下記実施例に限定されるものではない。なお、測定方法を下記に示す。

(1) 膜厚

最小目盛り1 μ mのダイヤルゲージにて測定した。

(2) 気孔率

10cm \times 10cmのサンプルを切り出し、サンプルの含水時の重量・絶乾時の重量及び膜厚を測定し、下式から求めた。

【0024】気孔率=(空孔容積/微多孔膜容積) \times 100(%)

空孔容積=(含水重量(g)-絶乾重量(g))/水の密度(g/cm³)

微多孔膜容積=100 \times 膜厚(cm)

(3) バブルポイント

ASTM E-128-61に準拠し、エタノール中のバブルポイントを測定した。

(4) 透気度

JIS P-8117に準拠し、東洋精機製B型ガーレー式デソメータを用い、標線目盛り0~100までに要する時間をストップウォッチで測定した。

(5) 弾性率

島津社製の型式オートグラフAG-A型を用いて、試験片の大きさが幅10mm \times 長さ100mmでチャック間距離50mm、引張速度200mm/minにおいて引張試験を行い、弾性率を測定した。なお、試験片は、MDとCMDそれぞれについて該大きさに切り出した。

【0025】断面積は、(1)項で測定した膜厚 \times 膜幅によって算出した。

(6) MD弾性率とCMD弾性率の比

MD弾性率とCMD弾性率の比=MD弾性率/CMD弾性率である。

(7) 粘度平均分子量

デカリンを用い、測定温度135 $^{\circ}$ Cでウベローゼ型粘度計により粘度を測定し、Chiangの式により粘度平均分子量を求めた。

(8) 重量平均分子量

GPCにより、Shodex Columnsを用いて測定した。

(9) 摩擦係数

カトーテック株式会社製 KES-FB4型表面試験機を用い、試料張力400gにおいて、平均摩擦係数を求

めた。

(10) シャットダウン温度

50mm \times 50mm \times 厚さ2mmのPTFE板に60mm \times 60mmの試験片をクリップで全周挟持固定し、所定温度のギヤーオープン中に10分間放置した後、25 $^{\circ}$ Cまで空冷した該試験片の透気度を測定した。該透気度が800秒/100cc以上になるギヤーオープン温度をシャットダウン温度とした。

(11) 含浸高さ

MD方向5mm、CMD方向50mmの試験片をCMD方向25mmまで電解液(プロピレンカーボネート50体積%、ジメトキシエタン50体積%、過塩素酸リチウム1M)中に浸し、3分後の液表面からの含浸電解液の高さを測定し、含浸高さとした。

【0026】

【実施例1】粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン(旭化成工業(株)社製のUH-900)11重量%、粘度平均分子量48万の高分子量ポリエチレン(三井石油化学工業(株)社製のハイゼックスミリオン030S)8.8重量%、重量平均分子量20万のエチレン-プロピレンラバー(日本合成ゴム(株)社製のEP01P)2.2重量%、微粉珪酸21重量%、DOP57重量%をヘンシェルミキサーで混合し、該混合物を ϕ 30mm二軸押し出し機に450mm幅のTダイを取り付けたフィルム製造装置で厚さ150 μ mのフィルム状に成形した。

【0027】成形されたフィルムは、1、1、1-トリクロロエタン中に10分間浸漬し、DOPを抽出した後水洗して乾燥し、さらに60 $^{\circ}$ Cの25%苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後乾燥して、微多孔膜とした。さらに、該微多孔膜を125 $^{\circ}$ Cに加熱された一軸ロール延伸機により膜厚が25 μ mになるように延伸し、115 $^{\circ}$ Cの雰囲気下で5秒間熱処理を行い、セバレータとした。

【0028】得られたセバレータの特性を表1に示す。

【0029】

【実施例2】重量平均分子量31万のエチレン-プロピレンラバー(日本合成ゴム(株)社製のEP07P)を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。得られたセバレータの特性を表1に示す。

【0030】

【実施例3】粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン(旭化成工業(株)社製のUH-900)13.2重量%、粘度平均分子量15万の高分子量ポリエチレン(旭化成工業(株)社製のS-360)4.4重量%、重量平均分子量20万のエチレン-プロピレンラバー(日本合成ゴム(株)社製のEP01P)4.4重量%、微粉珪酸21重量%、DOP57重量%をヘンシェルミキサーで混合し、該混合物を ϕ 30mm二軸押し出し機に450mm幅のTダイを取り付けたフィルム製

造装置で厚さ150 μ mのフィルム状に成形した。

【0031】成形されたフィルムは、1, 1, 1-トリクロエタン中に10分間浸漬し、DOPを抽出した後水洗して乾燥し、さらに60℃の25%苛性ソーダ中に60分間浸漬して、微粉珪酸を抽出した後乾燥して、微多孔膜とした。さらに、該微多孔膜を125℃に加熱された一軸ロール延伸機により膜厚が25 μ mになるように延伸し、115℃の雰囲気下で5秒間熱処理を行い、セバレータとした。

【0032】得られたセバレータの特性を表1に示す。 10

【0033】

【比較例1】エチレン-プロピレンラバーの代わりに、ポリプロピレン（旭化成工業（株）社製のF1100）を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0034】

*

*【比較例2】エチレン-プロピレンラバーの代わりに、結晶性のポリエチレン-ポリプロピレンランダム共重合体（旭化成工業（株）社製のM3500）を用いた以外は、実施例1と同様に実施した。

【0035】

【比較例3】粘度平均分子量300万の超高分子量ポリエチレン（旭化成工業（株）社製のUH-900）11重量%、粘度平均分子量48万の高分子量ポリエチレン（三井石油化学工業（株）社製のハイゼックスミリオン030S）11重量%のポリエチレンの混合物みからなるポリマーで、実施例1と同様に実施した。

【0036】得られたセバレータの特性を表1に示す。

【0037】

【表1】

	単位	実施例 1	実施例 2	実施例 3	比較例 1	比較例 2	比較例 3
気孔率	%	53	53	53	53	53	53
透気度	秒/100CC	230	220	230	220	210	460
MD 弾性率	kg/cm ²	7000	7000	6500	6500	7000	7500
CMD弾性率	kg/cm ²	500	500	500	500	510	480
摩擦係数		0.5	0.5	0.5	-	-	-
BP	kg/cm ²	4.3	4.5	4.7	4.3	4.3	5.6
膜厚	μ m	25	25	25	32	25	25
SD温度	℃	138	138	136	157	156	155
含浸高さ	mm	3	3	4	1	1	1

表中のBPはバブルポイント、SD温度はシャットダウン温度の略である。

【0038】

50 【発明の効果】本発明のセバレータは、機械的強度のバ

(6)

特開平6-163023

9

10

ランスに優れ、電池組立性が良く、そして電解液含浸性に優れて、低電気抵抗でもあり、かつ安全性の高いバラ

ンスの取れたセパレータである。